

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-195757

⑮ Int. Cl.⁵

C 08 L 27/12
G 02 B 1/10

識別記号

L G J

Z

庁内整理番号

8416-4 J
8106-2 H

⑬ 公開 平成3年(1991)8月27日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全8頁)

⑭ 発明の名称 コーティング用含フッ素重合体組成物及びその用途

⑯ 特 願 平1-334720

⑰ 出 願 平1(1989)12月26日

⑱ 発 明 者	松 尾	仁	神奈川県横浜市緑区荏田南1-20
⑱ 発 明 者	山 内	優	神奈川県横浜市神奈川区三枚町543
⑱ 発 明 者	松 永	信 子	東京都杉並区高井戸東3-32-13
⑲ 出 願 人	旭硝子株式会社		東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑳ 代 理 人	弁理士 内 田	明	外2名

明細書

1. 発明の名称

コーティング用含フッ素重合体組成物及びその用途

2. 特許請求の範囲

1. 含フッ素脂肪族環構造を有する重合体(A)及びカップリング剤(B)を必須成分とするコーティング用含フッ素重合体組成物。
2. 含フッ素脂肪族環構造を有する重合体が環化重合によって得られる主鎖に環構造を有するポリマーである請求項1に記載のコーティング用含フッ素重合体組成物。
3. カップリング剤がアミノ基を有するシランカップリング剤であることを特徴とする請求項1に記載の含フッ素重合体組成物。
4. カップリング剤がエポキシ基を有するシランカップリング剤であることを特徴とする請求項1に記載の含フッ素重合体組成物。

5. 含フッ素脂肪族環構造を有する重合体(A)及びカップリング剤(B)を必須成分とするコーティング用含フッ素重合体組成物を用いることを特徴とする光ファイバークラッド材。

6. 含フッ素脂肪族環構造を有する重合体(A)及びカップリング剤(B)を必須成分とするコーティング用含フッ素重合体組成物を用いることを特徴とする光学窓コーティング材。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、コーティング用に適した含フッ素重合体組成物及びその用途に関するものである。

[従来の技術]

フッ素樹脂は、耐溶剤性、低誘電性、低表面エネルギー性、非粘着性、耐候性等に優れているために、汎用のプラスチックでは使用できない種々の用途に用いられている。これらのうち多くの場合は、フッ素樹脂の表面特性が要求されているにもかかわらず、ほとんどの樹脂が溶

剤に不溶でコーティングが不能であるために、切削加工、溶融成形等によって製品を得ており、非常に高価なものとなっている。

ポリフッ化ビニリデンは、高温でジメチルホルムアミド等の極性溶媒に溶解することが知られているが、使用できる溶媒はきわめて限られており、また溶解性も十分ではないため、均一透明なコーティング膜が得られにくい。

またフッ素樹脂は非粘着性を有するために、基材に対する接着性が不足しがちであり、これを改善するために、基材を粗面化したり、フッ素樹脂をNa/ナフタレンでエッチングすることが行われている。

近年、フルオロオレフィンとビニルエーテルまたはビニルエステル等の共重合体からなるフッ素樹脂が開発され、汎用溶剤に可溶なコーティング剤、塗料として使用されているが、含フッ素モノマーと非フッ素モノマーの共重合体であるため、耐溶剤性、非粘着性、低屈折性等フッ素樹脂としての特性は必ずしも十分ではな

な溶解性を示すことから、この両者からなる溶液組成物から均一透明な塗膜が円滑有利に得られることを見いだした。さらに、カップリング剤をこの溶液組成物に添加、もしくはこのカップリング剤で基材を前処理することで、透明性等の特性を損なうことなく基材に強く接着した塗膜が得られることを見いだすに至った。

かくして本発明は、上記知見に基づいて完成されたものであり、含フッ素脂肪族環構造を有する重合体(A)、及びカップリング剤(B)を必須成分とするコーティング用含フッ素重合体組成物を新規に提供するものである。

本発明における含フッ素重合体は、従来より公知ないし周知のものを含めて広範囲にわたって例示され得る。

った。

一方、主鎖に環構造を有する含フッ素ポリマーがパーフルオロジエンの環化重合により得られた例が、SPE Trans, 3, 231 (1963) や American Chem. Soc., Polymer Preprints, 7, 1, 112 (1966) 等に見られるが、ポリマーの合成方法が高圧下、γ線照射を必要とすることや、溶媒への溶解性が不足して希薄な溶液しか得られないといった問題があり、コーティング用のフッ素樹脂溶液としては用いられていなかった。

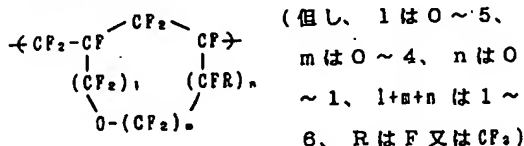
[発明が解決しようとする課題]

本発明の目的は従来技術が有していた前述の欠点を解消しようとするものである。

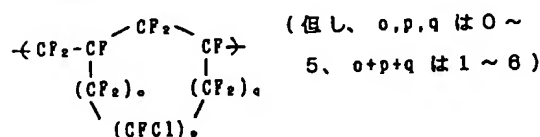
[課題を解決するための手段]

本発明者は、前述の目的のもとに鋭意検討を重ねた結果、特定の脂肪族環構造を有する含フッ素ポリマーが従来のフッ素樹脂の優れた特性を示し、特定のパーフルオロ溶媒に対する良好

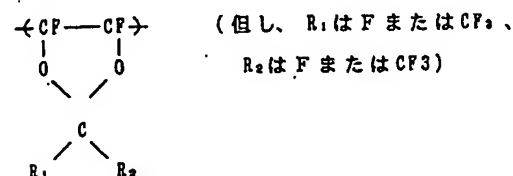
例えば一般式



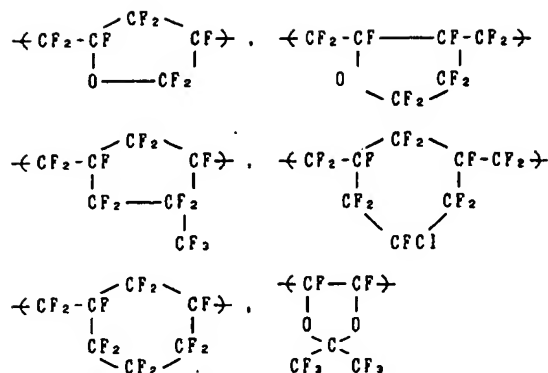
一般式



一般式

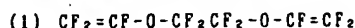


のごとき環構造を有するものが挙げられる。これらの内、次のごとき環構造を有するポリマーが代表的である。但し、本発明の内容はこれらのみに限定されるものではない。

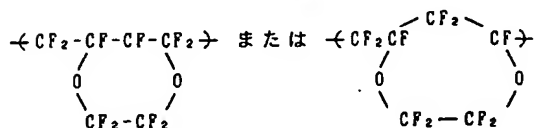


これら重合体の製造法を示すと、次の2通りである。但し、これら製造法に限定されるものではない。

1. 環化重合によるもの

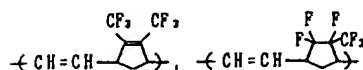


↓ ラジカル重合



(USP 3418303, GB 1106344 など)

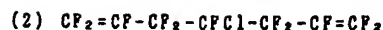
で置換されたもの、あるいはメタセシス重合で得られる



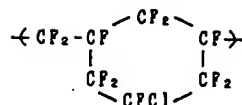
のごとき環構造を有するものも挙げられる。

而して、本発明における特定の環構造を有するポリマーは、上記のごとき環化重合によりにより円滑かつ有利に得られるが、特に、分子内に重合性の異なる二つの重合性基を有し且つこれらの二つの重合性基を連結する連結鎖の直鎖部分の原子数が2～7個であるモノマーを用いることにより、超高压条件や大希釈条件を採用しなくても、ゲル化の副生を抑えて円滑有利に環化重合を進行せしめ得るものである。

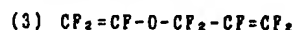
上記のごとき環化重合に好適なモノマーとしては、まず第一に、重合性の異なる炭素-炭素多重結合を二つ有することが望ましい。通常は炭素-炭素二重結合が採用される。例えば、左右対称構造でない二つの多重結合を有する含フッ素単量体、ビニル基とアリル基、ビニルエーテル基とビニル



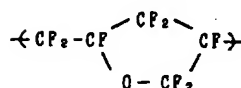
↓ ラジカル重合



(USP 3202643 など)



↓ ラジカル重合



2. 環状モノマーを使用するもの

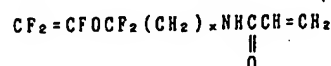
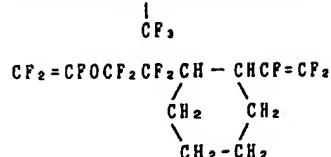
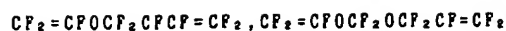


(USP 3978030)

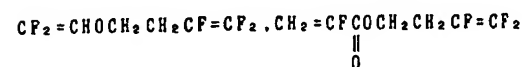
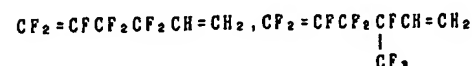
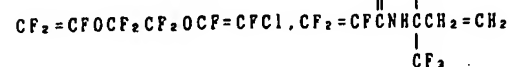
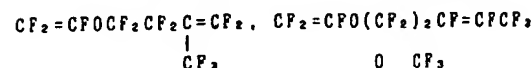
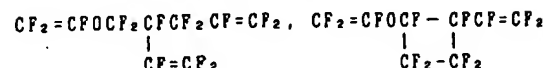
上記では、パーフルオロ脂肪族環構造を有するポリマーを例示したが、本発明に於いては、上記例示のフッ素原子の一部が他の水素原子や有機基

基、含フッ素多重結合と炭化水素多重結合、パーフルオロ多重結合と部分フッ素化多重結合のごときが挙げられる。第二に、これら二つの炭素-炭素多重結合を連結する連結鎖の直鎖部分の原子数が2～7であることが望ましい。連結鎖の直鎖部分の原子数が0～1の場合には環化重合が生じ難く、また8以上の場合にも同様である。通常好ましくは、この原子数が2から5の場合である。又、連結鎖は直鎖状に限られず、側鎖構造あるいは環構造を有していてもよく、更に構成原子は炭素原子に限られず、O, S, Nのごときヘテロ原子を含んでいても良い。第三に、フッ素含有率が10重量%以上のものが望ましい。フッ素含有率が余りに少ない場合には、フッ素原子の有する特性が発揮され難くなる。当然の事であるが、パーフルオロ単量体が好適に採用される。

上記の特定の含フッ素単量体の具体例としては、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF} = \text{CF}_2$, $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF} = \text{CF}_2$



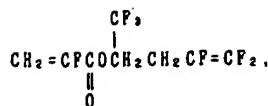
(但し、xは0～3の整数)



の単量体は一種単独で前記特定の環構造を導入し得るモノマーとラジカル共重合せしめても良く、あるいは適宜の2種類以上併用して上記共重合反応を行わせても良い。本発明に於いては、通常は他の単量体としてフルオロオレフィン、フルオロビニルエーテルなどの含フッ素モノマーを選定することが望ましい。例えば、テトラフルオロエチレン、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル、あるいはカルボン酸基やスルホン酸基のごとき官能基を含有するパーフルオロビニルエーテルなどは好適な具体例であり、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、クロロトリフルオロエチレンなども例示される。

共重合体組成としては、本発明で目的とする特定含フッ素脂肪族環構造の特性を生かすために、環状構造の組成が20%以上であることが好ましく、更に好ましくは40%以上であることが望ましい。

本発明の含フッ素重合体組成物はコーティングした後、何らかの方法を用いて架橋、硬化せしめることも可能である。架橋方法としては、通常



等が例示され得る。

本発明に於いては、CF₂=CFO-なるビニルエーテル基を一つ有するものが重合反応性、環化重合性、ゲル化抑制等の点で好ましく採用され、特に、パーフルオロアリルビニルエーテル (CF₂=CFOCF₂CF=CF₂) およびパーフルオロブチルビニルエーテル (CF₂=CFOCF₂CF₂CF=CF₂) が好適な例として挙げられる。

上記のごとき単量体成分は単独で、または二種以上で採用され得ると共に、さらにはこれらの成分の本質を損なわない程度に他の共重合成分と併用して共重合しても何ら差し支えない。

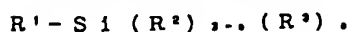
共重合せしめる他の単量体としては、ラジカル重合性を有するモノマーであれば特に限定されず、含フッ素系、炭化水素系その他が広範囲にわたって例示され得る。当然の事であるが、これら他

行われている方法などを適宜用いることができる。例えば、架橋部位をもつ単量体を共重合させて架橋せしめたり、架橋剤を添加して架橋せしめたり、あるいは放射線などを用いて架橋せしめることができる。

本発明において、用いられる溶媒としては、上記ポリマーを溶解するものであれば限定はないが、パーフルオロベンゼン、“アフルード” (商品名：旭硝子社製のフッ素系溶剤)、“フロリナート” (商品名：3M社製のフッ素系液体)、トリクロロトリフルオロエタン等が好適である。当然の事ながら、適宜の2種類以上を併用して溶媒として用いることができる。特に混合溶媒の場合、炭化水素、アルコール、その他の有機溶媒も併用できる。

本発明におけるカップリング剤としては、従来より公知ないし周知のものを含めて広範囲にわたって例示されうる。

シランカップリング剤としては例えば一般式：



〔式中、 R^1 は塩素原子、アミノ基、アミノアルキル基、ウレイド基、グリシドキシ基、エポキシシクロヘキシル基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、メルカプト基及びビニル基から選ばれた少なくとも1種の官能性原子または基を有する炭素数1～10のアルキル基またはビニル基、 R^2 及び R^3 はそれぞれ塩素原子、水酸基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～15のアルコキシ置換アルコキシ基、炭素数2～4のヒドロキシアルキルオキシ基及び炭素数2～15のアシルオキシ基から選ばれた原子または基、 a は0、1または2を表す。〕で示されるシラン化合物を挙げることができる。

R^1 は官能性置換基をもったアルキル基であって、その好適な例を挙げると、 β -アミノエチル基、 γ -アミノプロピル基、 N -(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピル基、 γ -ウレイドプロピル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、 γ -アクリロキシプロピル基、 γ -メタクリロキシプロピ

-アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

チタン、ジルコニウム、ハフニウム及びトリウムの化合物としては、例えば一般式：

$T(OR)_4$

〔式中、 T はチタン、ジルコニウム、ハフニウムまたはトリウム、 R はアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。〕

で示されるオルト酸エステル及びこれに少なくとも1個の官能基を有する化合物の1種以上を反応させて得られる誘導体を挙げることができる。上記少なくとも1個の官能基を有する化合物としては例えばグリセリン、エチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコールなどの多価アルコール類、サリチルアルデヒド、グルコースなどのオキシアルデヒド類、ジアセトンアルコール、フラクトースなどのオキシケトン類、グリコール酸、乳酸、ジオキシマレイン酸、クエン酸などのオキシカルボン酸類、ジアセチルアセ

ル基、 γ -メルカプトプロピル基、 β -クロロエチル基、 γ -クロロプロピル基、 γ -ビニルプロピル基などを例示できる。また R^1 はビニル基であってもよい。

好適に用いられる上記シラン化合物の具体例としては例えば γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 N -(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、 N - β -アミノエチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 β -アミノエチル- β -アミノエチル- γ

トンなどのジケトン類、アセト酢酸などのケトン酸類、アセト酢酸エチルなどのケトン酸のエステル類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのオキシアミン類、カテコール、ピロガロールなどのオキシフェノール化合物などが使用可能である。

T がチタンの場合の具体的な化合物を例示すればチタン酸テトラアルキル(例えばチタン酸テトラエチル、チタン酸テトライソプロピル、チタン酸テトラブチル)、チタン酸テトラエチレングリコール、チタン酸トリエタノールアミン、チタニウムアセチルアセトネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリメタクリルチタネート、イソプロピルトリ(ブチル、メチルバイロフォスフェート)チタネート、テトライソプロピルジ(ジラウリルホスファイト)チタネート、ジメタクリロキシアセテートチタネート、ジアクリロキシアセテートチタネート、ジ(ジオクチルホスフェート)エチレンチタネートなどが挙げら

れる。

ジルコニウム化合物としては上記チタン化合物と同様の化合物を用いることができる。具体例としては、テトラエチルジルコネート及びテトラブチルジルコネートなどのテトラアルキルジルコネート、*n*-プロピルジルコネート、イソプロピルジルコネート、*n*-ブチルジルコネート、イソブチルジルコネート、ジルコニウムアセチルアセトネートなどが挙げられる。

ハフニウム及びトリウムの化合物としてはチタン及びジルコニウムと同様の化合物を用いることができる。

アルミニウムの化合物としてはアルミニウムイソプロピレート、モノセーブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムセーブチレート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート及びアルミニウムトリセーブエチルアセトアセテートなどが例示できる。

この中で、含フッ素重合体の透明性を損なうことなく、含フッ素重合体を無機質基材に強く接着

耐候、防汚コート、繊維、布はくの保護コート、シーラントの防汚コート、IC封止、防錆塗料、樹脂付着防止剤、インキ付着防止剤などの用途への応用が可能である。そしてこれらの中で、特に光ファイバークラッド材、光学窓コーティング材として有利に用いることができる。

[実施例]

次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものでないことは勿論である。

合成例1 (含フッ素重合体A-1の合成)

パーフルオロアリルビニルエーテルの35g、トリクロロトリフルオロエタン（以下、R113と略記する）の5g、イオン交換水の150g、及び重合開始剤として(C₂F₅COO)₂の35mgを、内容積200mlの耐圧ガラス製オートクレーブに入れた。

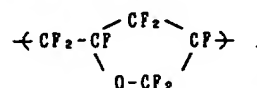
系内を3回窒素で置換した後、26°Cで23時間懸濁重合を行った。その結果、重合体を28g得た。

この重合体の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、モノマーに存在した二重結合に起因する

させるシランカップリング剤が好ましい。特にアミノ基またはエポキシ基を有するシランカップリング剤が好ましい。アミノ基を有するシランカップリング剤としては、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノエチル-アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノエチル-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、あるいはエポキシ基を有するシランカップリング剤としては、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランが、特に好適なものとして例示される。

本発明のコーティング用含フッ素重合体組成物は、光ファイバー、レンズ、太陽電池、光ディスク、タッチパネル、ハイブリッドIC、液晶セル、プリント基板、感光ドラム、フィルムコンデンサ、ガラス窓、各種フィルムなどの光学分野、電気分野における保護コート、注射器、ピペット、体温計、ピーカー類、シャーレ、メスシリンダーなどの医療分野、化学分野、その他ソルダーマスク、ソルダーレジスト、ゴム、プラスチックの保護、

1660cm⁻¹, 1840cm⁻¹付近の吸収はなかった。また、この重合体をパーフルオロベンゼンに溶解し¹⁹FのNMRスペクトルを測定したところ以下の繰り返し構造を示すスペクトルが得られた。



この重合体の固有粘度[η]は、“フロリナート”FC-75（商品名：3M社製のパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)を主成分とする液体、以下FC-75と略記する）、中30°Cで0.530であった。重合体のガラス転移点は89°Cであり、室温ではタフで透明なガラス状の重合体である。また10%熱分解温度は462°Cであり、屈折率は1.34と低く、光線透過率は95%と高かった。

合成例2 (含フッ素重合体A-2の合成)

合成例1のパーフルオロアリルビニルエーテルのかわりに、パーフルオロブチルビニルエーテルを用いた他は、合成例1と同様にして、含フッ

素重合体 A-2 を得た。

実施例 1 ~ 7

合成例 1 及び 2 で合成した含フッ素重合体 A-1, A-2 を単離、乾燥し、パーフルオロ溶媒に溶解し、濃縮、溶媒置換を適宜行って、下記表 1 の組成物 1 ~ 7 を調製した。

次いで、これらの含フッ素重合体組成物を用い、ガラス板上にパーコーターを使って塗布後、加熱乾燥を行って、厚さ 5 ミクロンのコーティング膜を得た。

このコーティング膜のガラスに対する接着性を基盤目試験により評価した。また沸騰水に 2 時間浸漬した後の接着性も同様に評価した。その結果を表 2 に示す。

表 1.

実施例番号		1	2	3	4	5	6	7
含フッ素 重合体	A-1	7	9					
	A-2			7	7	9	9	9
パーフルオ ロ溶媒	B-1	92	90	92				
	B-2				92	90	90	90
シラン カップリン グ剤	C-1	1	1			1		
	C-2			1				
	C-3						1	
	C-4				1			1

表中の数字は重量部

B-1: 3M社製商品名 フロリナート FC-75

B-2: パーフルオロトリブチルアミン

C-1: アミノエチルトリブチルアミン

C-2: アミノエチルトリブチルアミン

C-3: アミノエチルトリブチルアミン

C-4: (3,4-ジブチルアミノ)トリブチルアミン

表 2.

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7
初期の接着性	100	100	100	100	100	100	100
沸騰水に2時間浸漬後	100	100	100	90	100	100	90

表中の数字は基盤目試験におけるコーティング膜残存数
最高100、最低0

実施例8 光ファイバークラッド材

次の含フッ素重合体組成物をシリカファイバーの周囲に施し、光ファイバークラッド材として応用した。

含フッ素重合体組成物:

含フッ素重合体 A-2: 9重量部
パーフルオロ溶媒 B-2: 90重量部
シランカップリング剤
C-1: 1重量部

光ファイバーの特性:

コア径 200ミクロン
クラッド径 225ミクロン
伝送損失 4 d.B/km
at 850nm
開口数 0.51
ファイバー強度 13kg

るので光ファイバークラッドとして優れた特性を示す。さらにシランカップリング剤を加えた組成物は、この含フッ素重合体をシリカファイバー上に均一に、そして強固に接着させるので、光ファイバーの耐久性を向上させる。

{発明の効果}

本発明の含フッ素重合体組成物は、耐溶剤性、耐薬品性、低表面エネルギー性、低屈折率性など、フッ素樹脂としての本質的な性質に優れ、かつきわめて透明性が高く、さらに基材に強固に接着したコーティング膜を容易に与えることができるという効果を有する。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮
代理人 安 西 篤 夫

本発明で用いた含フッ素重合体は、フッ素含量が高いため屈折率が低く、また高い透明性を有す